

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 08218112
PUBLICATION DATE : 27-08-96

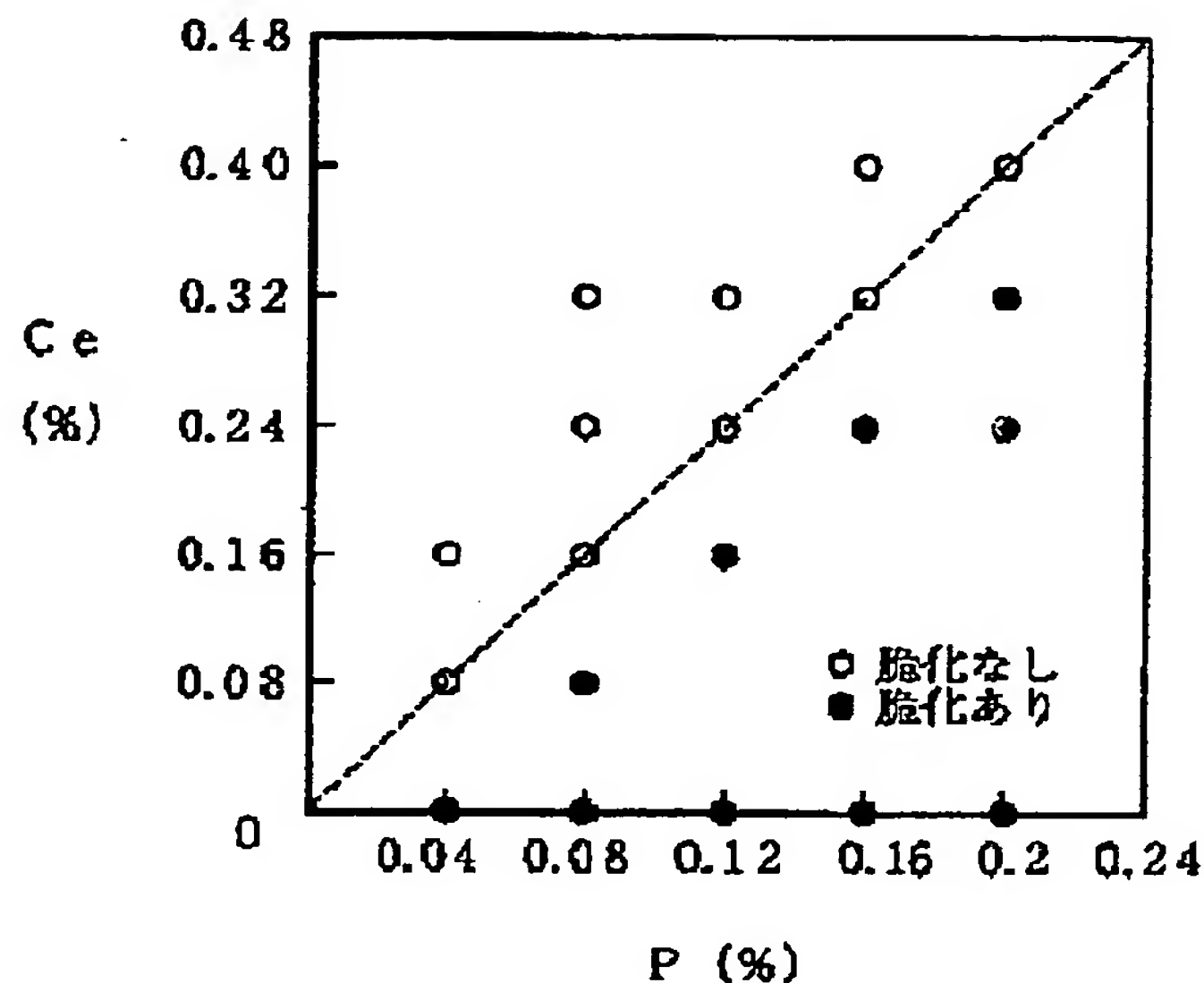
APPLICATION DATE : 10-02-95
APPLICATION NUMBER : 07044970

APPLICANT : NIPPON STEEL CORP;

INVENTOR : WAKAO MASAMITSU;

INT.CL. : C21C 7/04 B22D 11/00

TITLE : PRODUCTION OF SLAB GOOD IN
INTERNAL QUALITY



ABSTRACT : PURPOSE: To produce a slab good in internal quality by adding a carbon steel contg. a specified amt. of P which Ce under specified conditions.

CONSTITUTION: A carbon steel contg., by weight, 0.05 to 0.3% P is added with Ce (or La or Ce+La) so as to satisfy the conditions expressed by the inequality of $(\%Ce) \geq 2 \times (\%P)$ [or the inequality of $(\%La) \geq 2 \times (\%P)$ or the inequality of $(\%Ce) + (\%La) \geq 2 \times (\%P)$]. In the inequalities, (%Ce) denotes the concn. (wt.%) of Ce in the steel, (%La) denotes the concn. (wt.%) of La in the steel and (%P) denotes the concn. (wt.%) of P in the steel. Thus, the molten steel for casting in which internal cracks and central segregation are prevented can be obtd.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-218112

(43) 公開日 平成8年(1996)8月27日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	片内整理番号	FI	技術表示箇所
C 2 1 C 7/04			C 2 1 C 7/04	B
B 2 2 D 11/00			B 2 2 D 11/00	A

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全7頁)

(21) 出願番号 特願平7-44970

(22) 出願日 平成7年(1995)2月10日

(71) 出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72) 発明者 若生 昌光

大分県大分市大字西ノ洲1番地 新日本製

鐵株式会社大分製鐵所内

(74) 代理人 弁理士 萩原 康弘 (外1名)

(54) 【発明の名称】 内部品質の良好な鋳片の製造方法

(57) 【要約】

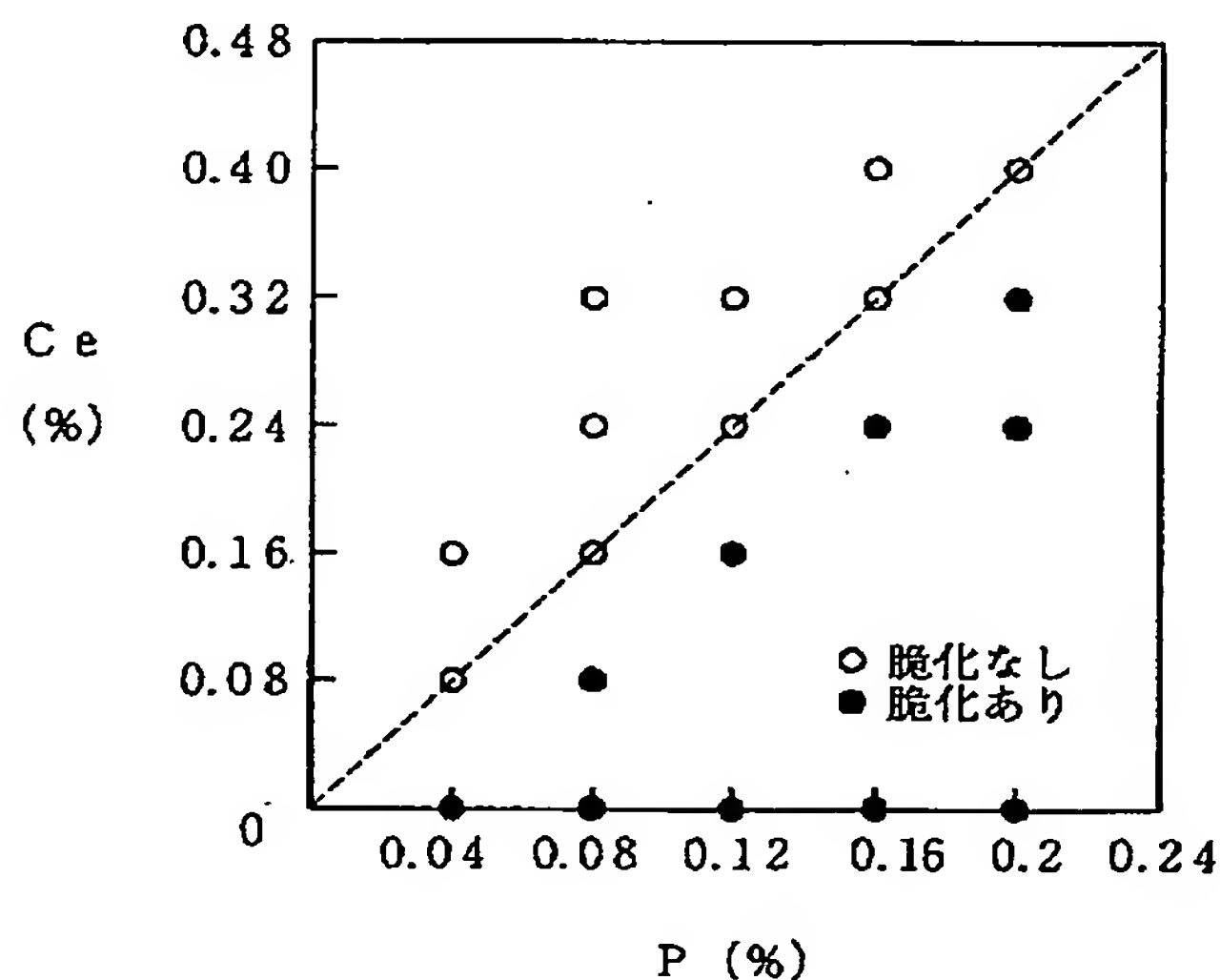
【目的】 本発明は、連続鋳造法による炭素鋼鋳片の製造方法に関し、特に内部割れと中心偏析を防止する鋳造用溶鋼の製造方法を提供する。

【構成】 少なくともPを0.005重量%以上含む炭素鋼に対して、CeまたはLa、またはCe+Laを以下の式で表される条件を満足するように添加することを特徴とする内部品質の良好な鋳片の製造方法。

$(\%X) \geq 2 \times (\%P)$

ここで、(%X) : CeまたはLa、またはCe+Laの鋼中濃度

(%P) : Pの鋼中濃度(重量%)



【特許請求の範囲】

【請求項1】 Pを0.005～0.3重量%含む炭素鋼に対して、Ceを以下の式で表される条件を満足するように添加することを特徴とする内部品質の良好な鋳片の製造方法。

$$(\%Ce) \geq 2 \times (\%P)$$

ここで、(%Ce) : Ceの鋼中濃度(重量%)、

(%P) : Pの鋼中濃度(重量%)

【請求項2】 Pを0.005～0.3重量%含む炭素鋼に対して、Laを以下の式で表される条件を満足するよう添加することを特徴とする内部品質の良好な鋳片の製造方法。

$$(\%La) \geq 2 \times (\%P)$$

ここで、(%La) : Laの鋼中濃度(重量%)、

(%P) : Pの鋼中濃度(重量%)

【請求項3】 Pを0.005～0.3重量%含む炭素鋼に対して、CeおよびLaを以下の式で表される条件を満足するよう添加することを特徴とする内部品質の良好な鋳片の製造方法。

$$(\%Ce) + (\%La) \geq 2 \times (\%P)$$

ここで、(%Ce) : Ceの鋼中濃度(重量%)、

(%La) : Laの鋼中濃度(重量%)、

(%P) : Pの鋼中濃度(重量%)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、連続鋳造法による炭素鋼鋳片の製造方法に関し、特に内部割れと中心偏析を防止する鋳造用溶鋼の製造方法に係わるものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、鋼中に含まれる燐(以下Pと略記する)は、製品の材質に対して悪影響を与えることが知られており、その低減および除去に多大の努力がなされてきた。(例えば、第90, 91回西山記念技術講座「鋼中不純物元素の低減とその効果」(1983年)P. 57、日本鉄鋼協会)また、溶鋼から鋳片を製造する際の連続鋳造プロセスにおいても、Pが高いと内部割れが発生しやすく、また鋳片中心部の偏析が悪化する等の問題があり、それらに対する改善技術として、前記のP低減とともに、連続鋳造機の曲げ部や矯正部を1点ではなく多点にして、発生する歪みを低減することにより、内部割れを防止(例えば、鉄と鋼(鋼の連続鋳造特集号)(1981年)P. 95、日本鉄鋼協会)したり、凝固末期に鋳片を圧下することにより中心偏析を改善する技術(例えば、第126, 127回西山記念技術講座「高潔鋼」(1988年)P. 212、日本鉄鋼協会)が提示されている。

【0003】しかしながら、Pを低減するためには、精錬コストが高くなるという問題があり、また中心偏析を低減する技術も多大な設備費がかかるという問題を含んでいる。更に、要求される材質によっては、例えば薄板

で強度をアップする目的で、Pを0.08重量%以上含有することを必要とされる鋼種もあり、特に微小な内部割れが発生するという問題が生じている。従って、Pを含有しても中心偏析や鋳片の割れが発生しないような対策が望まれる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、Pを含む炭素鋼の鋼溶製の際に、Pと結合しやすい元素CeまたはLaを添加することにより、Pをある程度の量含有しても中心偏析や鋳片の割れを防止する製造方法を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明は以下の～の構成を特徴とする。

Pを0.005～0.3重量%含む炭素鋼に対して、Ceを以下の式で表される条件を満足するように添加することを特徴とする内部品質の良好な鋳片の製造方法。

$$(\%Ce) \geq 2 \times (\%P)$$

ここで、(%Ce) : Ceの鋼中濃度(重量%)、

(%P) : Pの鋼中濃度(重量%)

Pを0.005～0.3重量%含む炭素鋼に対して、Laを以下の式で表される条件を満足するように添加することを特徴とする内部品質の良好な鋳片の製造方法。

$$(\%La) \geq 2 \times (\%P)$$

ここで、(%La) : Laの鋼中濃度(重量%)、

(%P) : Pの鋼中濃度(重量%)

Pを0.005～0.3重量%含む炭素鋼に対して、CeおよびLaを以下の式で表される条件を満足するよう添加することを特徴とする内部品質の良好な鋳片の製造方法。

$$(\%Ce) + (\%La) \geq 2 \times (\%P)$$

ここで、(%Ce) : Ceの鋼中濃度(重量%)、

(%La) : Laの鋼中濃度(重量%)、

(%P) : Pの鋼中濃度(重量%)

【0006】なお、本発明で対象とする鋼の基本成分範囲は以下の通りである。C : 0.001～1.5重量%、Mn : 0.1～3重量%、Si : 0.005～2重量%、P : 0.005～0.3重量%、S : 0.005～0.02重量%、Al : 0.001～0.08重量%、Ce : 0.01～0.6重量%、La : 0.01～0.6重量%。その他として鋼の用途に応じてTi, Nb, Cr, Mo, V, Cu, Ni, Zr, Bの一種または二種以上を0.1重量%以下含んでも構わない。

【0007】

【作用】本発明者は、Pが鋼中にある程度含有されていても、それを無害にすることができれば良いとの観点から、Pと結合力の強い元素を鋼中に添加し、これによりPとその元素の化合物をつくり、Pの害を無くすとの発想に立ち、検討を行った。その結果、添加元素としてCeとLaが有効であるとの知見を得、本発明を着想する

に至った。

【0008】以下に本発明の詳細を記す。まず、Pが鋼にとって有害となるのは、以下の場合である。

鋼中のPが高いと青熱脆化を起こしたり、割れが発生しやすくなったり、衝撃特性の大幅な低下をまねく。鋼に固溶した状態で存在するPが、凝固時にデンドライト樹間で濃化し、その領域の鋼の凝固点が低下するために割れが発生する（デンドライト樹間割れ）。鋼の凝固末期の鋳片中心部にPが濃化（中心偏析）し、この部分が強度的に弱くなり、製品の加工または使用時に割れが発生する。

【0009】これらの割れはいずれも鋼中に固溶したPが原因であり、もし、このPが鋼中で化合物となっていれば、上述のような害を及ぼさない可能性が考えられる。また、このような化合物は比較的溫度が高い状態でも安定している必要がある。もし高温で溶解してしまえば、その効果は期待できない。そこで、本発明者はPと結合力が強かつ化合物の融点が非常に高い元素を、種々の熱力学データから検討した結果、CeおよびLaが適している可能性があることを見いだした。ただし、熱力学データから得られる知見は実測値ではなく、あくまで推定値であったので、本発明者はこれを実証し、かつ

効果の出る条件を求める目的で、実験室および製造ラインでの実験を行った。

【0010】図1には、鋼の脆化挙動に対するCe濃度とP濃度の影響を示す。ここで、脆化挙動は、グリーン型の引張り試験機により、CeおよびP濃度を変化させて製造した鋼を所定の温度で引張り、破断面の絞り値が60%を切った場合に脆化していると判断して、図中に●印で脆化を示したものであり、○印は脆化していないと判断した（図2、図3も同様の基準による）。Ceを入れない場合には、鋼の脆化が生じているのに対して、Ceを添加することにより、鋼の脆化が消失していることが判る。またPの濃度を変化させた場合には、それぞれ脆化を防止できる最低のCe濃度があることが判る。これらの結果をもとに、本発明者は、Pによる鋼の脆化を防ぐためにCe量として以下の関係式を得た。

$$【0011】(\%Ce) \geq 2 \times (\%P)$$

ここで、(%Ce) : Ceの鋼中濃度(重量%)

(%P) : Pの鋼中濃度(重量%)

表1に供試鋼の基本成分(重量%)を示す。

【0012】

【表1】

【0013】また、図2には、鋼の脆化挙動に対するLa濃度とP濃度の影響を示す。図1に示したCeの場合と同様に、Laを入れない場合には、鋼の脆化が生じているのに対して、Laを添加することにより、鋼の脆化が消失していることが判る。またPの濃度を変化させた場合には、それぞれ脆化を防止できる最低のLa濃度があることが判る。これらの結果をもとに、本発明者は、Pによる鋼の脆化を防ぐためにCe量として以下の関係

式を得た。

$$【0014】(\%La) \geq 2 \times (\%P)$$

ここで、(%La) : Laの鋼中濃度(重量%)

(%P) : Pの鋼中濃度(重量%)

表2に供試鋼の基本成分(重量%)を示す。

【0015】

【表2】

C	Mn	Si	P	S	Al	Ce	La
0.04	0.8	0.03	0.04~0.2	0.010	0.04	0	0.0~0.4

【0016】さらに、図3には、鋼の脆化挙動に対するCeとLaの合計濃度とP濃度の影響を示す。この場合にも図1に示したと同様にCeとLaを添加することにより、鋼の脆化が消失していることが判る。またPの濃度を変化させた場合の、脆化を防止できる最低のCe+La濃度は、CeまたはLa単独の濃度の場合と同様な関係にあることが判る。これは、CeとLaの原子量が非常に近く、性質も似ているためだと考えられる。また、CeとLaの比を変えても本発明の効果は変わらない。

かった。これらの結果をもとに、発明者は、Pによる鋼の脆化を防ぐためにCe量として以下の関係式を得た。

$$【0017】(\%Ce) + (\%La) \geq 2 \times (\%P)$$

ここで、(%Ce) : Ceの鋼中濃度(重量%)

(%La) : Laの鋼中濃度(重量%)

(%P) : Pの鋼中濃度(重量%)

表3に供試鋼の基本成分(重量%)を示す。

【0018】

【表3】

C	Mn	Si	P	S	Al	Ce	La
0.04	0.8	0.03	0.04~0.2	0.010	0.04	0.0~0.2	0.0~0.2

【0019】P濃度が高いにもかかわらず、Ce添加またはLa添加により鋼の脆化が消失したサンプルを走査型電子顕微鏡およびエレクトロンプローブマイクロアナライザー（EPMA）で調査してみると、多数の微細な析出物が観察され、詳細分析を行うと、CeとPの信号またはLaとPの信号が確認されたので、予想通りCeまたはLaの燐化物が生成していることが確認された。

【0020】CeまたはLaの燐化物は、CePおよびLaPと考えられ、化学量論的にみた場合に原子量比は、 $Ce/P=4.52$ 、 $La/P=4.48$ であるが、実際には鋼中に含まれるすべてのPがCeやLaに化合しなくても良い。すなわち鋼中に固溶したPの量が減少すれば良い。そのために $Ce/P \geq 2$ 、 $La/P \geq 2$ であれば、Pの悪影響が防止できる結果となる。

【0021】次に、本発明の条件を想定した理由について説明する。対象となる鋼種は、炭素鋼でPが0.005~0.3重量%含まれていれば、どんなものでも良い。これは、CeとPおよびLaとPの親和力が非常に強いために他の元素の影響を受けにくいためである。しかしながら、実際に使用される鋼材の鋼成分範囲を考慮すると以下のような成分範囲となる。

【0022】Cは鋼の強度を持たすために不可欠の元素であるため、下限を0.001重量%とし、上限は硬質線材を用途とした1.5重量%を最大とした。また、Mnも強度を得るために必要であり、その効果を出すために下限を0.1重量%とし、上限は特殊用途で 사용되는場合の最大値3重量%とした。

【0023】Siは用途によっては不要の場合もあるが、不可避免的に混入するためその下限を0.005重量%とし、上限は特殊用途で用いられる2重量%とした。

【0024】Pは本発明における対象元素であり、発明の効果を得る範囲として0.3重量%以下とした。またPの下限を設けた理由は、Pが0.005%未満の場合にはPの悪影響がほとんど見られないために、本発明を適用する必要がないためである。

【0025】Sは製品特性に害をなす場合が多く極力低位とすることが望ましいが、その除去コストを考えると下限値0.001重量%が現実的である。また上限は連続製造時の割れを防ぐために0.02重量%とした。

【0026】Alは脱酸元素として一般的に使用されているが、Alを非常に少なくする鋼種もあるので、その下限を0.001重量%とし、上限はAl化合物の割れが生じないために0.08重量%とした。

【0027】CeやLaまたはCe+Laの添加量については、前述したように、

$$(\%Ce) \geq 2 \times (\%P)$$

ここで、(%Ce) : Ceの鋼中濃度(重量%)

$$(\%P) : Pの鋼中濃度(重量%)$$

$$(\%La) \geq 2 \times (\%P)$$

ここで、(%La) : Laの鋼中濃度(重量%)

$$(\%P) : Pの鋼中濃度(重量%)$$

$$(\%Ce) + (\%La) \geq 2 \times (\%P)$$

ここで、(%Ce) : Ceの鋼中濃度(重量%)

$$(\%La) : Laの鋼中濃度(重量%)$$

$$(\%P) : Pの鋼中濃度(重量%)$$

の関係を満足するように決めれば良い。

【0028】上記の関係を満たせば、コスト的には少量のほうが良いので、上限を設け、Ce : 0.01~0.6重量%、La : 0.01~0.6重量%とした。なお、実際の製造プロセスでは、添加した元素が100%溶鋼中に含まれることになるわけではないので、歩留を考慮して余分に添加する必要がある。また、添加方法については、特に規定はしない。上記関係を満足するように鋼中に含有する方法であれば、どのような方法でも構わない。その他、鋼の用途に応じてTi, Nb, Cr, Mo, V, Cu, Ni, Zr, Bの一種または二種以上を0.1重量%以下含んでも構わない。

【0029】

【表4】

	基本成分 (重量%)								
	C	Mn	Si	P	S	Al	Ce	La	その他元素
A	0.002	0.2	0.03	0.08	0.010	0.04	0.0	0.0	Ti:0.02
B	0.002	0.2	0.03	0.08	0.010	0.04	0.17	0.0	Ti:0.02
C	0.008	0.2	0.03	0.06	0.010	0.06	0.0	0.0	
D	0.008	0.2	0.03	0.06	0.010	0.06	0.0	0.14	
E	0.04	1.5	0.05	0.10	0.010	0.01	0.10	0.0	Ti:0.01
F	0.04	1.5	0.05	0.10	0.010	0.01	0.22	0.0	Ti:0.01
G	0.04	1.5	0.05	0.005	0.010	0.04	0.0	0.0	
H	0.04	1.5	0.05	0.005	0.010	0.04	0.01	0.0	
I	0.04	1.5	0.05	0.30	0.010	0.04	0.10	0.20	
J	0.04	1.5	0.05	0.30	0.010	0.04	0.30	0.40	
K	0.04	1.5	0.05	0.40	0.010	0.04	0.50	0.0	
L	0.04	1.5	0.05	0.40	0.010	0.04	0.0	0.90	
M	0.10	1.2	0.10	0.05	0.005	0.06	0.0	0.05	Nb:0.02
N	0.10	1.2	0.10	0.05	0.005	0.06	0.05	0.05	Nb:0.02
O	0.25	0.8	0.20	0.15	0.010	0.04	0.17	0.0	
P	0.25	0.8	0.20	0.15	0.010	0.04	0.17	0.20	
Q	0.50	1.2	0.20	0.20	0.010	0.04	0.20	0.0	Ni:0.01
R	0.50	1.2	0.20	0.20	0.010	0.04	0.30	0.20	Ni:0.01
S	0.80	1.8	0.40	0.22	0.010	0.03	0.10	0.10	Cr:0.2 Mo:0.05
T	0.80	1.8	0.40	0.22	0.010	0.03	0.25	0.20	Cr:0.2 Mo:0.05

【0030】

【表5】

	Ce, La 添加法	鑄 造 条 件		本発明 と比較 の区分	効 果		
		鑄造断面(厚×幅mm)	鑄造速度(m/分)		内部割れ	偏析	衝撃特性
A	①	280×1800	1.3	比較	発生	×	×
B	①	280×1800	1.3	本発明	皆無	○	○
C	①	280×1800	1.4	比較	発生	×	×
D	①	280×1800	1.4	本発明	皆無	○	○
E	①	240×1300	2.0	比較	発生	×	×
F	①	240×1300	2.0	本発明	皆無	○	○
G	①	240×1300	2.0	比較	微小割れ	○	○
H	①	240×1300	2.0	本発明	皆無	○	○
I	①	240×1300	2.0	比較	発生	×	×
J	①	240×1300	2.0	本発明	皆無	○	○
K	①	240×1300	2.0	比較	発生	×	×
L	①	240×1300	2.0	範囲外	微小割れ	○	○
M	①	240×1300	1.4	比較	発生	×	×
N	①	240×1300	1.4	本発明	皆無	○	○
O	②	240×900	2.0	比較	発生	×	×
P	②	240×900	2.0	本発明	皆無	○	○
Q	③	350×500	1.8	比較	発生	×	×
R	③	350×500	1.8	本発明	皆無	○	○
S	③	350×500	1.8	比較	発生	×	×
T	③	350×500	1.8	本発明	皆無	○	○

【0031】

【実施例】表4に示す成分の炭素鋼を下記1)の(1)～(3)に示す製造条件で製造した。

1) 製造条件

(1) 製造プロセス：転炉→RH→連続鑄造→熱間圧延

(2) CeおよびLaの添加法：以下の3種類の方法を実施

RHで合金の形で添加

RH終了後、溶鋼鍋内にワイヤーの形で添加

連続鑄造のタンディッシュにワイヤーの形で添加

(3) 連続鑄造：垂直曲げ型連鑄機

(垂直部3m、曲げ半径10.5m、スラブ連鑄機

(垂直部3m、曲げ半径10.5m、ブルーム連鑄機

【0032】鑄片の内部割れ発生および中心偏析のレベルを調査し、更に圧延した鋼板から切り出したサンプルを用いてシャルピー試験を行い、衝撃特性を調査した。鑄片および鋼板の評価は下記2)の(1)～(3)に示した。

【0033】2) 評価方法

(1) 内部割れ：鑄片の断面を切断し、サルファープリントをとって割れ発生の有無を調査

微小内部割れ有無の確認にはエッチプリントを用いた。

(2) 中心偏析：鑄片の断面を切断し、研磨後EPMAで濃度を測定。中心部P濃度/断面平均のP濃度 ≤ 5 の場合に合格(○)、P濃度 > 5 の場合に不合格(×)とした。

(3) 衝撃特性：圧延後の鋼板から試験片を切り出し、シャルピー試験を実施延性/脆性遷移温度が -40°C 以下を合格(○)、 -40°C より上を不合格(×)とした。

【0034】その結果を表5に示す。表より、本発明の場合には、いずれのP濃度においても固溶Pに起因する内部割れ、中心偏析、衝撃特性が満足された。

【0035】

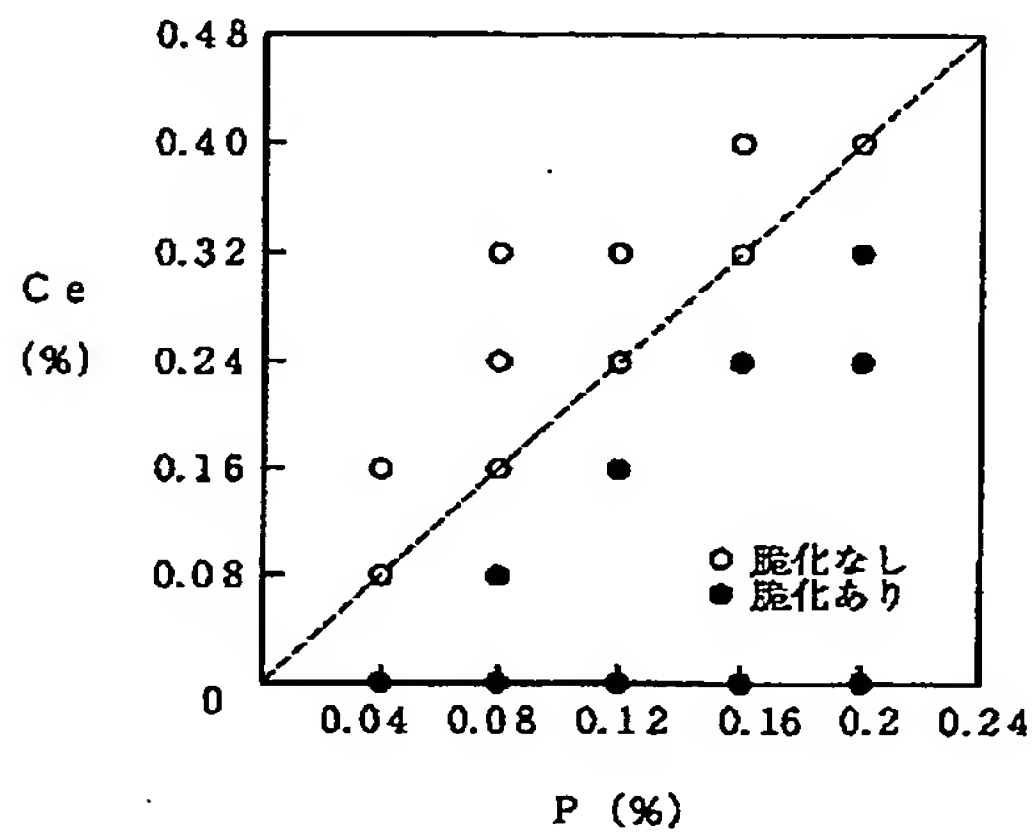
【発明の効果】以上のように本発明により、炭素鋼中のP濃度が高い場合においても、固溶Pに起因する割れや

偏析、材質劣化を防止することができ、P濃度を特別低下させたり、内部割れや中心偏析防止の特別な装置を設けなくても、良好な鋼を製造することが可能となる。

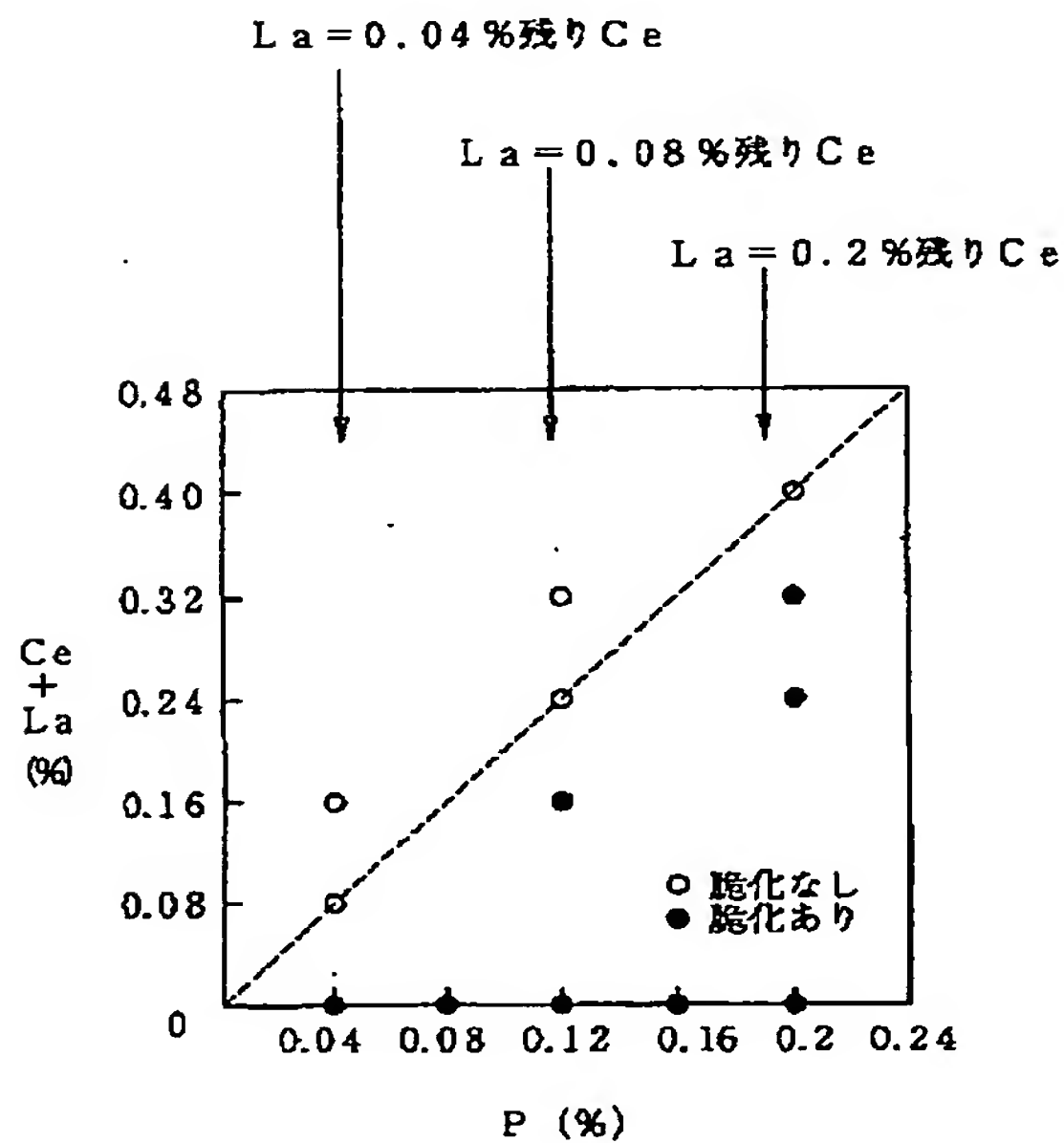
【図面の簡単な説明】

【図1】 鋼中P濃度および鋼中Ce濃度と鋼の脆化挙動

【図1】



【図3】



の関係を表した図

【図2】 鋼中P濃度および鋼中La濃度と鋼の脆化挙動の関係を表した図

【図3】 鋼中P濃度および鋼中Ce + La濃度と鋼の脆化挙動の関係を表した図

【図2】

